

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

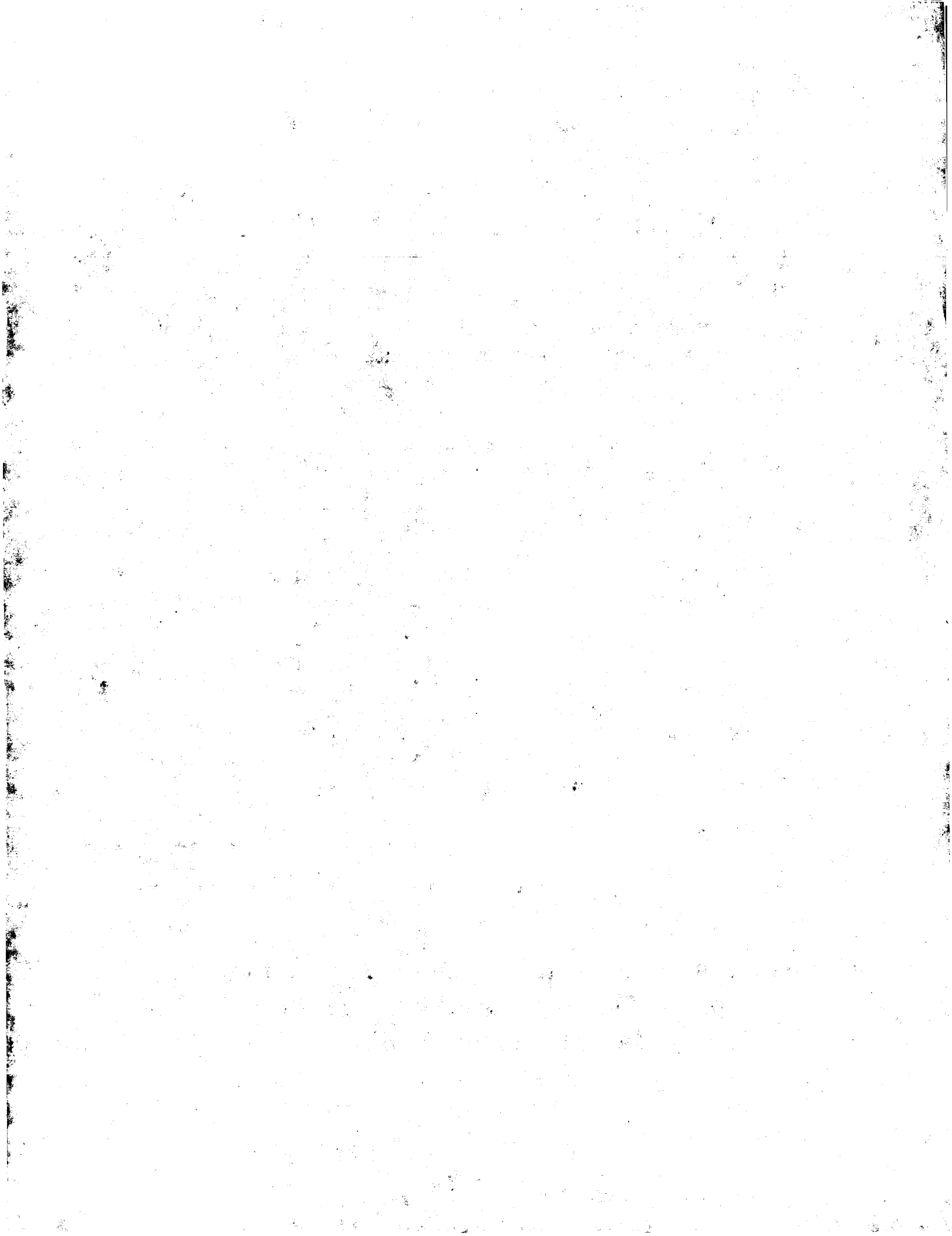
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-352869

(43)Date of publication of application : 06.12.2002

(51)Int.Cl.

H01M 14/00

H01L 31/04

(21)Application number : 2001-160962

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC
AISIN SEIKI CO LTD

(22)Date of filing : 29.05.2001

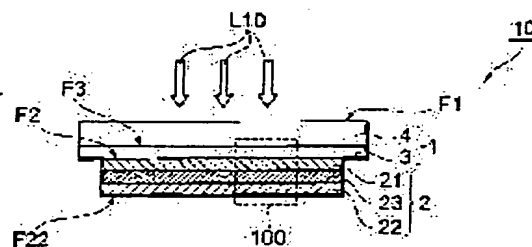
(72)Inventor : HIGUCHI KAZUO
TSUKIGASE AZUSA
INABA TADASHI
AZUMA HIROZUMI
MOTOHIRO TOMOMI
TOYODA TATSUO
NAKAJIMA JUNJI
SANO TOSHIYUKI

(54) OPTICAL ELECTRODE AND DYE SENSITIZING TYPE SOLAR BATTERY HAVING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical electrode having a superior incident light absorbing efficiency and a dye sensitizing type solar battery having a superior energy conversion efficiency.

SOLUTION: The optical electrode 10 has a semiconductor electrode 2 with a light receiving surface F2, and a transparent electrode 1 arranged on the light receiving surface F2 so that the transparent electrode is adjacent to the semiconductor electrode. The semiconductor electrode 2 comprises a plurality of layers, each of which comprises a porous film composed of oxide semiconductor particle. The dye absorption density per a unit volume of the porous film for sensitizing dye in each layer decreases from the most inner layer 21 arranged in the closest position to the transparent electrode to the most outer layer 22 arranged in the farthest position to the transparent electrode.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

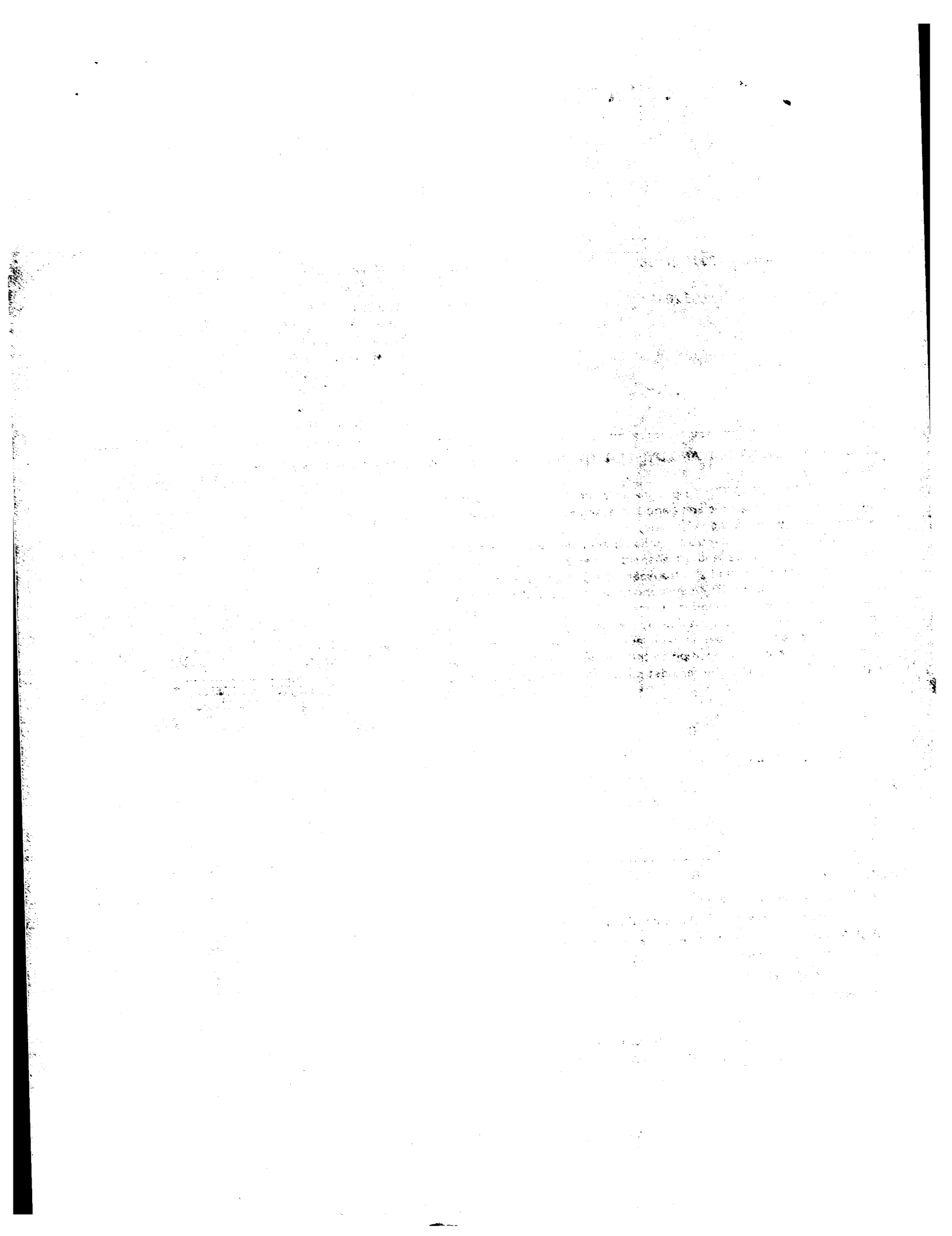
[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-352869
(P2002-352869A)

(43)公開日 平成14年12月8日(2002.12.8)

(5)Int.Q'	類別記号	P I	7-7-1' (参考)
H01M 14/00		H01M 14/00	P 5F061
H01L 31/04		H01L 31/04	Z 5H032

第 5 章 第 6 節 第 7 項 (全 16 頁)

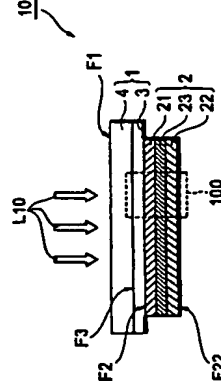
(21) 出願番号	特願2001-160962Z P2001-160962	(71) 出願人	000003069 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長坂字機道41番 地の1
(22) 出願日	平成13年5月29日(2001.5.29)	(71) 出願人	000000011 アイシン精機株式会社 愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地
		(72) 発明者	植口 和夫 愛知県愛知郡長久手町大字長坂字機道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(74) 代理人	100088155 弁護士 長谷川 英樹 (外3名)

(54) 〔発明の名目〕 光増強及びこれを備えた色素増感型太陽電池

(57) 【要約】

【原因】優れた光電変換効率を有する光電極及び優れたエネルギー変換効率を有する色素増感型太陽電池の提供。

【解決手段】 光電極 1.0は、受光面 F2を有する半導体電極層 2と、受光面 F2上に隣接して配置された透明電極層 1とを有する。そして、半導体電極層 2は複数の層から構成されており、複数の層の各層は酸化物半導体粒子で構成される多孔質膜となり、各層における増色色素に占める透明電極層 1の面積比は、透明電極層 1の面積に比べて最も高い位置に配置される最外層の面積 2.2に比べて最も低い位置に配置されることを特徴とする。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 受光面を有する半導体電極と、当該受光面上に隣接して配置された透明電極とを有する光電極であって、

前記半導体電極が色素を含む複数の層から構成されてお

り、前記複数の層の各層は酸化物半導体粒子で構成される多孔質膜からなり、

前記各層における前記多孔質の単位は相当たりの色系吸着強度が、前記透明電極に最も近い位置に配置される最内部の層から前記透明電極に對して最も遠い位置に配置される最外部の層にかけて減少していること、を特徴とする光電極。

【請求項2】前記膜内部の層における色素吸着密度が $1 \times 10^{-13} \sim 1 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$ であり、かつ、

前記最内部の層における前記色素吸着密度と前記最外部の層における前記色素吸着密度との差が $1 \times 10^{-14} \sim 9.9 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^3$ であることを特徴とする請求項1に記載の光導体。

【請求項3】 前記各層における酸化物半導体の比表面積の平均値が前記最内部の層から前記最外部の層にかけて減少していること、を特徴とする請求項1又は2に記載の光電変換素子。

【請求項4】前記膜内部の層における前記酸化物質半導体の比表面積の平均値が $20 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつ

前記炭内部の層における前記炭化物半導体の比炭面積の平均値と前記炭外部の層における前記炭化物半導体の比炭面積の平均値との差が $3 \sim 480 \text{ m}^2/\text{g}$ であること、を特徴とする請求項3に記載の光電極。

【請求項6】 受光面を有する半導体電極と当該半導体電極の前記受光面上に隣接して配置された透明電極とを有する光電極と、対極とを有しており、前記半導体電極と前記対極とが電解質を介して対向配置された色素増感型太陽電池であつて、

前記光電極が請求項1～4の何れかに記載の光電極であることを特徴とする色素増感型太陽電池。

【参照の経緯な説明】

【0001】
【発明の属する技術分野】本発明は、光電極及びこれを
これら備えた色素増感型太陽電池に関する。

(0.002)

【従来の技術】近年、地球温暖化やエネルギー問題に対し、太陽電池の高まりとともに太陽電池の様々な開発が進められている。その太陽電池の中でも、色素増感型太陽電池は使用する材料が安価であること、比較的シンプルなプロセスで製造できること等からその実用化が期待されている。

【0003】従来の色素増感型太陽電池においては、半導

(3)

3

入射光吸収効率が小さくなっていった。また、大きな半導体結晶粒子が多くなると、色素が吸着する半導体表面の比表面積が減少して光吸収率が減少してしまい、かえってエネルギー変換効率が低下してしまうという問題もあつた。

[0010] 更に、上記の二つの公報に記載の色素増感型太陽電池はいずれにおいても半導体電極中に形成される細孔の大きさが小さく、増感色素を半導体電極中に吸着させる際に該電極内部にまで十分に吸着させることが困難であり、また時間がかかった。更に、半導体電極中に形成される細孔の大きさが小さくしたため、電池の発電中において反応物質の効率的な供給を行なうことが困難であり、反応物質の拡散速度に基づく抵抗成分（過電圧成分）が大きくなり、光電変換効率が低下してしまふという問題があつた。

[0011] また、従来の色素増感型太陽電池は、光電極を構成する半導体電極において、発電中の流れ電流の発生を十分に防止できていなかった。大きな流れ電流の発生は式(1)中の電池の開放電圧 V_{oc} の大きな低下を招くので、流れ電流の発生を十分に抑制できなければ、高いエネルギー変換効率を有する電池を構成することができなくなる。

[0012] 本発明は、上記従来技術の有する課題に直面してなされたものであり、優れたエネルギー変換効率を有する光電極及び優れたエネルギー変換効率を有する色素増感型太陽電池を提供することを目的とする。

[0013]

[課題を解決するための手段] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、光電極を構成する半導体電極を少なくとも二層の層からなる構成とし、各層における色素吸着密度を、透明電極に最も近い位置に配置される層から透明電極に対して最も近い位置に配置される層にかけて減少させること、及び/又は、各層における酸化物半導体の比表面積を透明電極に最も近い位置に配置される層から透明電極に対して最も近い位置に配置される層にかけて減少させることにより、光電変換反応を効率よく進行させることが可能な電極構造を開発できることを見出し、本発明に到達した。

[0014] すなわち、本発明は、受光面を有する半導体電極と、当該受光面上に隣接して配置された透明電極とを有する光電極であつて、半導体電極が色素を含む複数の層から構成されており、複数の層の各層は酸化物半導体粒子で構成される多孔質膜からなり、各層における多孔質膜の単位体積当たりの色素吸着密度が、透明電極に最も近い位置に配置される層内部の層から透明電極に対して最も近い位置に配置される層外部の層にかけて減少していること、を特徴とする光電極を提供する。

[0015] 本発明の光電極は、半導体電極中の色素吸着密度が半導体電極の受光面から半導体電極の電解質に接することになる面（以下、裏面という）にかけた半導

4

体の厚み方向に沿って徐々に減少させた構造を有している。半導体電極内でも透明電極に近い領域において優先的に光電変換反応が行なうことができる。そのため、半導体電極内において、光電変換反応により生成した酸化物半導体中を透明電極に向けて移動する電子の損失率を効率よく低減することができる。すなわち、電子の伝導抵抗成分を低減することができることも、酸化物半導体粒子の表面において電子が $1/e$ （実質的には $1/2$ ）と反応し $1/e$ を生成する反応の発生（流れ電流の発生）の密度を低減させることができる。これにより、優れた光電変換効率を得ることができる。

[0016] ここで、本発明において、「各層における色素吸着密度が、透明電極に最も近い位置に配置される層内部の層から透明電極に対して最も近い位置に配置される層外部の層にかけて減少している」状態とは、一端に位置する層内部の層の色素吸着密度が他端に位置する層外部の層の色素吸着密度よりも最終的に小さくなること、複数の層を全体としてみた場合に各層の色素吸着密度が層内部の層から層外部の層にかけて概略的に減少している状態を示す。

[0017] 例えば、層内部の層から層外部の層にかけて色素吸着密度が単調に減少している状態であってもよい。また、例えば、層内部の層と層外部の層との間に配置される層のうち、一部の層の色素吸着密度が同じ値をとる状態であってもよい。更に、層内部の層と層外部の層との間に配置される層のうち、一部の層の色素吸着密度を比較した場合、層外部の層より層内部の層の色素吸着密度が層内部の層の側に位置する層の色素吸着密度が層外部の層の側に位置する層の色素吸着密度よりも大きい場合があつてもよい。ただし、半導体電極における光電変換反応を効率よく進行させる観点から、層内部の層から層外部の層にかけて色素吸着密度が単調に減少している状態、又は、層内部の層と層外部の層との間に配置される層のうち、一部の層の色素吸着密度が層外部の層から層内部の層にかけて減少している状態が好ましい。

[0018] また、本発明の光電極においては、層内部の層における色素吸着密度が $1 \times 10^{-13} \sim 1 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$ であり、かつ、層内部の層における色素吸着密度と層外部の層における色素吸着密度との差が $1 \times 10^{-14} \sim 9.9 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ であることが好ましい。これにより、半導体電極内における光電変換効率をより精密に向上させることができる。

[0019] ここで、層内部の層における色素吸着密度が $1 \times 10^{-13} \text{ mol/cm}^2$ 未満であること、電極内の増感色素量が減少するおそれがある。一方、層内部の層における色素吸着密度が $1 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$ を超えると、入射光は吸収されるもの有効に電子注入される増感色素量が減少するおそれがある。また、層内部の層における色素吸着密度と層外部の層における色素吸着密度との差が $1 \times 10^{-14} \text{ mol/cm}^2$ 未満であると、透

(4)

5

明電極に近い半導体電極の領域において電子注入する増感色素量が減少するため電極特性が低下するおそれがある。一方、この差が $9.9 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ を超えると、電極中の全増感色素量が減少するおそれがある。

[0020] そして、上記と同様の観点から、層内部の層における色素吸着密度は $2 \times 10^{-13} \sim 5 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ であることが好ましく、 $4 \times 10^{-13} \sim 2 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ であることが更に好ましい。また、層内部の層における色素吸着密度と層外部の層における色素吸着密度との差は $5 \times 10^{-14} \sim 4.9 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ であることが好ましく、 $1 \times 10^{-13} \sim 1.9 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ であることが更に好ましい。

[0021] 更に、本発明の光電極においては、各層における酸化物半導体の比表面積の平均値が層内部の層から層外部の層にかけて減少していることが好ましい。各層における酸化物半導体の比表面積の平均値を上記の条件を満たすように調節することは、各層における色素吸着密度を層内部の層から層外部の層にかけて減少させるための手法の一つであり、この場合には、半導体電極内の透明電極に近い領域において優先的に光電変換反応を行うとともに、半導体電極内の透明電極から遠い領域において流れ電流の発生をより精密に抑制することができ

る。

[0022] ここで、本発明において、「各層における酸化物半導体の比表面積の平均値が層内部の層から層外部の層にかけて減少している」状態とは、前述の各層における色素吸着密度の場合と同様に、一端に位置する層外部の層の酸化物半導体の比表面積の平均値が他端に位置する層内部の層の酸化物半導体の比表面積の平均値よりも最終的に小さくなること、及び/又は、各層における酸化物半導体の比表面積を全体としてみた場合に各層の酸化物半導体の比表面積の平均値が層内部の層から層外部の層にかけて概略的に減少している状態を示す。

[0023] この場合にも、例えば、層内部の層から層外部の層にかけて酸化物半導体の比表面積の平均値が単調に減少している状態であってもよい。また、例えば、層内部の層と層外部の層との間に配置される層のうち、一部の層の色素吸着密度が同じ値をとる状態であってもよい。更に、層内部の層と層外部の層との間に配置される層のうち、一部の層の色素吸着密度を比較した場合、層外部の層より層内部の層の色素吸着密度が層内部の層の側に位置する層の色素吸着密度が層外部の層の側に位置する層の色素吸着密度よりも大きい場合があつてもよい。ただし、半導体電極における光電変換反応を効率よく進行させる観点から、層内部の層から層外部の層にかけて酸化物半導体の比表面積の平均値が単調に減少している状態、又は、層内部の層と層外部の層との間に配置される層のうち、一部の層の色素吸着密度が層外部の層から層内部の層にかけて減少している状態が好ましい。

6

の間に配置される層のうち、一部の層の色素吸着密度が酸化物半導体の比表面積の平均値が同じ値をとる状態が好ましい。

[0024] また、この場合、層内部の層における酸化物半導体の比表面積の平均値が $20 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつ、層内部の層における酸化物半導体の比表面積の平均値と層外部の層における酸化物半導体の比表面積の平均値との差が $3 \sim 480 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。これにより、半導体電極内における光電変換効率をより精密に向上させることができる。

[0025] ここで、層内部の層における酸化物半導体の比表面積の平均値が $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、電極内の増感色素量が減少するおそれがある。一方、層内部の層における酸化物半導体の比表面積の平均値が $500 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると入射光は吸収されるもの有効に電子注入される増感色素量が減少するおそれがある。また、層内部の層における酸化物半導体の比表面積の平均値と層外部の層における酸化物半導体の比表面積の平均値との差が $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、透明電極に近い半導体電極の領域において電子注入する増感色素量が減少するため電極特性が低下するおそれがある。一方、この差が $480 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、電極中の全増感色素量が減少することとなるおそれがある。

[0026] そして、上記と同様の観点から、層外部の層における酸化物半導体の比表面積の平均値は $10 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $20 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが更に好ましい。また、層外部の層における酸化物半導体の比表面積の平均値と層内部の層における酸化物半導体の比表面積の平均値との差は $5 \sim 240 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $10 \sim 90 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが更に好ましい。

[0027] なお、本発明の光電極において、半導体電極を構成する各層の色素吸着密度を前述の条件を満たすように調節する方法としては、各層における酸化物半導体の比表面積の平均値をそれぞれ上記の条件を満たすように調節することの他に、各層の空隙率を調節して空隙率を透明電極に最も近い層内部の層から最も遠い層外部の層にかけて大きくしていく方法と、各層ごとの細孔径分布の最大値又は細孔径分布の平均値を色素吸着密度の条件を満たすように調節する方法とがある。

[0028] また、本発明は、受光面を有する半導体電極と当該半導体電極の受光面上に隣接して配置された透明電極とを有する光電極と、対極とを有しており、半導体電極と対極とが電解質を介して対向配置された色素増感型太陽電池であつて、光電極が前述した本発明の光電極であることを特徴とする色素増感型太陽電池を提供すること。このように、前述した本発明の光電極を用いることにより、優れたエネルギー変換効率を有する色素増感型太陽電池を構成することができる。

[0029]

(6)

9

酸化物半導体粒子の平均粒径との差が10nm未満である。透明電極に近しい半導体電極の領域において電子注入する増感色素量が減少するため電極特性が低下するとするおそれがある。一方、この差が400nmを超えること、電極中の全増感色素量が減少するおそれがある。

[0043]そして、図2は、半導体電極2の各口を構成する酸化物半導体粒子(P1及びP3)の粒径を制御することにより、各層の色収着密度を上記の条件を満たすように調整した場合の一例を示している。

[0044]以下、この場合について説明する。図2に示す半導体電極2の最内部の口21は、主として、平均粒径の小さな酸化物半導体粒子P1とこの酸化物半導体粒子P1の表面に吸着された増感色素P2とから構成されている。また、内部口23及び最外部の口22は、主として、酸化物半導体粒子P1と、この酸化物半導体粒子P1よりも平均粒径の大きな酸化物半導体粒子P3と、これら酸化物半導体粒子P1及び酸化物半導体粒子P3の表面に吸着された増感色素P2とから構成されている。

[0045]ここで、酸化物半導体粒子P1の平均粒径は好ましくは5〜100nmとなるように調整されている。また、酸化物半導体粒子P3の平均粒径は好ましくは100nmよりも大きくするように調整されている。そして、最外部の口22における酸化物半導体粒子P1と酸化物半導体粒子P3との合算に対する酸化物半導体粒子P3の割合は、内部口23における酸化物半導体粒子P3の割合よりも大きくするように調整されている。

[0046]その結果、各口ごとの酸化物半導体粒子の平均粒径は最内部の口21から最外部の口22にかけて増加することになる。そして、更にその結果、各口ごとの色収着密度は最内部の口21から最外部の口22にかけて減少することになる。なお、この光電極10の場合には、最内部の口21には、酸化物半導体粒子P3は実質的に含有されていない。

[0047]上記酸化物半導体粒子P1及び酸化物半導体粒子P3は特に限定されるものではなく、公知の酸化物半導体等を使用することができる。酸化物半導体としては、例えば、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 Nb_2O_5 、 In_2O_3 、 WO_3 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 Ta_2O_5 、 SrTiO_3 、 BaTiO_3 等を用いることができる。

[0048]また、半導体電極2の第一の半導体口5及び第二の半導体口6に含有させる増感色素P2は特に限定されるものではなく、可視光領域および/または赤外光領域に吸収を持つ色素であればよい。この増感色素P2としては、金属錯体や有機色素等を用いることができる。金属錯体としては銅フタロシアニン、チタニウムフタロシアニン等の金属フタロシアニン、クロロフィルまたはその錯体、ヘミン、ルチニウム、オスミウム、鉄、

8

の間に配置される内部口23とから構成されている。

[0036]そして、3つの口のそれぞれにおける色収着密度を比較すると、各口ごとの色収着密度は最内部の口21から最外部の口22にかけて減少している。この光電極10においては、上記の構造を有する半導体電極2を備えることにより、当該半導体電極2内における光電変換効率の向上が図られている。

[0037]ここで、3つの口のそれぞれ別の構造が上記の色収着密度の条件に従って形成されている場合、最内部の口21における色収着密度は好ましくは 1×10^{-10} 〜 $1 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$ となるように調整されており、内部の口22における色収着密度は最外部の口22における色収着密度との差は好ましくは 1×10^{-14} 〜 $9.9 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ となるように調整されている。

[0038]各口ごとの色収着密度を上記の条件を満たすように調整する方法の一つとしては、各口における酸化物半導体の比表面積の平均値を前述のように調整する方法がある。

[0039]ここで、3つの口のそれぞれ別の色収着密度が各口の酸化物半導体の比表面積の平均値の条件に従って形成されている場合、最内部の口21における酸化物半導体の比表面積の平均値は好ましくは $20 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ となるように調整されており、内部の口22における酸化物半導体の比表面積の平均値は最外部の口22における酸化物半導体の比表面積の平均値との差は好ましくは $3 \sim 480 \text{ m}^2/\text{g}$ となるように調整されている。

[0040]そして、各口における酸化物半導体の比表面積の平均値を調整する方法としては、各口を構成する酸化物半導体粒子の平均粒径を調整する方法がある。ここで、各口を構成する酸化物半導体粒子の平均粒径を調整する場合、各口ごとの酸化物半導体粒子の平均粒径を最内部の口21から最外部の口22にかけて増加させることにより調整するようにする。

[0041]そして、この場合には、最外部の口22における酸化物半導体粒子P3の平均粒径は50〜500nmであることが好ましく、70〜400nmであることがより好ましい。また、最外部の口22における酸化物半導体粒子P3の平均粒径と最内部の口21における酸化物半導体粒子P1の平均粒径との差は20〜300nmであることが好ましく、25〜250nmであることがより好ましい。

[0042]最外部の口における酸化物半導体粒子の平均粒径が50nm未満であるとき、入射光は吸収されるものの有効に電子注入される増感色素量が減少するおそれがある。一方、最外部の口における酸化物半導体粒子の平均粒径が500nmを超えるとき、電極内の増感色素量が減少するおそれがある。また、最外部の口における酸化物半導体粒子の平均粒径と最内部の口における

(5)

7

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明の光電極及び色収着増感型太陽電池の好ましい実施形態について詳細に説明する。なお、以下の説明では、同一または相当部分には同一符号を付し、重複する説明は省略する。

[0030]図1は、本発明の光電極の好ましい一実施形態を示す模式断面図である。また、図2は、図1に示した領域100の部分の拡大断面図である。更に、図3は、図1に示した光電極を備えた色収着増感型太陽電池を示す模式断面図である。

[0031]図1に示す光電極10は、主として、受光面F2を有する半導体電極2と、当該半導体電極2の受光面F2上に隣接して配置された透明電極1とから構成されている。また、図3に示す色収着増感型太陽電池20は、主として、図1に示した光電極10と、対極CEと、スペーサーSにより光電極10と対極CEとの間に形成される間隙に充填された電解質Eとから構成されている。そして、半導体電極2は、受光面F2と反対側の対極F22において電解質Eと接している。

[0032]この色収着増感型太陽電池20は、透明電極1を透過して半導体電極2に照射される光L10によって半導体電極2内において電子を発生させる。そして、半導体電極2内において発生した電子は、透明電極1に流れ出て外部に取り出される。

[0033]透明電極1の構成は特に限定されるものではなく、通常の色収着増感型太陽電池に搭載される透明電極を使用できる。例えば、図1及び図3の透明電極1は、ガラス基板等の透明基板4の半導体電極2の間に光を透過させるためのいわゆる透明電極3をコートした構造を有する。この透明電極3としては、液晶パネル等に用いられる透明電極を用いてもよい。例えば、フッ素ドープSnO₂コートガラス、ITOコートガラス、ZnO:Alコートガラス等が挙げられる。また、メッシュ状、ストライプ状など光が透過できる構造にした金属電極をガラス基板等の基板4上に設けたものでもよい。

[0034]透明基板4としては、液晶パネル等に用いられる透明基板を用いてもよい。具体的には透明なガラス基板、ガラス基板表面を適当に蒸着したとして光の反射を防止したもの、すりガラス状の半透明のガラス基板など光を透過するものが透明基板材料として挙げられる。なお、光を透過するものであれば開口はガラスでなくともよく、透明プラスチック板、透明プラスチック膜、無機物透明膜などでもよい。

[0035]図1及び図2に示すように、半導体電極2は、酸化物半導体粒子で構成される多孔質膜からなる3つの口から構成されている。すなわち、半導体電極2は、透明電極1に最も近い位置に配置される最内部の口21と、透明電極1に対して最も近い位置に配置される最外部の口22と、最内部の口21と最外部の口22との間に

10

び至極の隙間（例えばはスニージアネータービス（2'-ビビリジール-4,4'-ジカルボキシレート）ルテニウム（II））等が挙げられる。有機色素として、メタルフリーフタロシアニン、シアニン系色素、メタロシアニン系色素、キサンテン系色素、トリフェニルメタン系色素等を用いることができる。

[0049]また、半導体電極2の厚みは、3〜50μmであることが好ましく、5〜30μmであることがより好ましく、6〜18μmであることが更に好ましい。

半導体電極の厚みが3μm未満となると、色収着量が少なくなり光を有効に吸収できなくなる傾向が大きくなる。一方、半導体電極の厚みが50μmを超えると、電圧低減が大きくなり半導体に注入されたキャリアの損失が多くなるとともに、イオン伝導低減が増大して、光量が多くなるとともに、半導体への電子注入を阻害する傾向が大きくなる。また、透明電極1の透明電極3に白金を少量付着させたものであってもよく、白金などの金属薄膜、炭素などの導電性膜などであってもよい。

[0051]更に、電解質Eの組成も光電極に半導体電極の電子注入を促進した後の色素を還元するための酸化還元電位を含んではばばばばば限定されないが、I⁻/I₂⁻等の酸化還元電位を含むヨウ素系レドックス溶媒が好ましく用いられる。具体的には、I⁻/I₂⁻系の電解質はヨウ素のアンモニウム塩あるいはヨウ化リチウムとヨウ素を混合したものなどを用いることができる。その他、Br⁻/Br₂系、キノリン/ハイドロキノリン系などのレドックス電解質をアセトニトリル、炭酸プロピレン、エチレンカーボネートなどの電気化学的に不活性な溶媒（およびこれらの混合溶媒）に追加したのも使用できる。

[0052]また、スペーサーSの構成材料は特に限定されるものではなく、例えば、シリカビーズ等を用いることができる。

[0053]次に、図1に示した光電極10及び図3に示した色収着増感型太陽電池20の製造方法の一例について説明する。

[0054]まず、透明電極1を製造する場合は、ガラス基板等の基板4上に先に述べたフッ素ドープSnO₂等の透明電極3をスプレーコートする等の公知の方法を用いて形成することができる。

[0055]次に、透明電極1の透明電極3上に半導体電極2の各層を形成する方法としては、例えば、以下

(7)

11

の方法がある。すなわち、先ず、酸化チタン等の半導体粒子 P1 を分散させた膜内部の層 21 を形成するための分散液を調製する。この分散液の溶媒は水、有機溶媒、または両者の混合溶媒など酸化物半導体粒子 P1 を分散できるものを用いて界面活性剤、粘度調節剤を加えてよい。必要に応じて界面活性剤、粘度調節剤を加えてもよい。次に、分散液を透明電極 1 の透明膜 3 上に塗布し、大気中で乾燥する。このときの塗布方法としては、バーコー法、印刷法などを用いることができる。

【0056】そして、乾燥した後、空气中、不活性ガス中、あるいは真空中で加熱、焼成して半導体電極2の最内部の層21（多孔質半導体膜）を形成する。このときの焼成温度は概正圧では300〜800℃が好ましい。焼成温度が300℃未満であると酸化物半導体粒子P1間の固着、基板上への付着力が弱くなり十分な強度がでなくなるとおそれがある。焼成温度が800℃を超えたと酸化物半導体粒子P1間の固着が進み、半導体電極2（多孔質半導体膜）の表面積が小さくなるおそれがある。

【0057】また、半導体粉末を透明電極1の透明導電膜3上加圧着することで焼成温度を低下せたり、焼成工程を省略することもできる。

〔10058〕次に、最内部の層 21 上に内部層 23 を形成する場合には、例えば、上記の最内部の層 21 を形成する層の分數に、所定量の酸化物半導体粒子 P3 を更に添加させた組成を有する分數液を調製する以外は、上述した最内部の層 21 を形成する方法と同様にして内部層 23 を形成することである。更に、内部層 23 上に最外部の層 22 を形成する場合にも、例えば、上記の最内部の層 21 を形成するための分數液に、所定量の酸化物半導体粒子 P3 を更に添加させた組成を有する分數液を調製する以外は、上述した最内部の層 21 を形成する方法と同様にして内部層 23 上に最外部の層 22 を形成することである。

【0059】次に、半導体電圧2中に浸着法等の公知の方法により増感色素P2を含有させる。増感色素P2は半導体電圧2中に付着（化学吸着、物理吸着または堆積など）させることにより含有させる。この付着方法、例えは色素を含む溶液中に半導体電圧2を浸漬するなどの方法を用いることができる。この際、溶液を加熱し還元させるなどして増感色素の吸着、堆積を促進することができ、そのとき、色素の他に必要に応じて、銀の金属やアルミナ等の金属酸化物や半導体電圧2中に有させてもよい。各層を形成し増感色素を吸着させる図を色素溶液の濃度や溶媒を変え等して繰り返すことで電圧の各層の色素吸着密度を調節することもでき

0060] なお、半導体電極2内に含まれる光電変換芯を阻害する不純物を除去する表面酸化処理を、各層それぞれ形成時毎、或いは、各層全てを形成した時に公知の方法により適宜施してもよい。

10-11

12

【0061】また、透明電極1の透明電極3上に半導体電極2を形成する他の方法としては、以下の方法がある。すなわち、透明電極1の透明電極3上にTiO₂等の半導体電極を膜状に蒸着させる方法を用いてもよい。透明電極3上に導電体を膜状に蒸着させる方法としては公知の方法を用いることができ、例えば、電子ビーム蒸着、抵抗加熱蒸着、スパッタ蒸着、クラスティオンビーム蒸着等の物理蒸着法を用いてもよく、酸蒸等の反応性ガス中での金属等を蒸着させ、反応生成物を透明電極3上に堆積させる反応蒸着法を用いてもよい。更に、反応ガスの流れを制御する等してCVD等の化学蒸着法を用いることもできる。

【0062】このようにして光電極10を作製した後、公知の方法により対極CEを作製し、これと光電極10と、スペーサSを図1に示すように組み上げて、内部に電解質Eを充填し、色素増感型太陽電池20を完成させる。

【0063】以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

0064) 例えば、上記の実施形態においては、各層との色素吸着密度を最内部の層21から最外部の層2にかけて減少させる方法として各層ごとの酸化半導粒子の平均粒径を最内部の層21から最外部の層22に向けて増加させることにより調製する方法を採用した台について説明したが、本発明において、各層ごとの色素吸着密度を最内部の層21から最外部の層22にかけて減少させる具体的な方法は特に限定されない。

0.065) 例へば、半導体電極の層の厚さに平均厚度の異なる1個層の酸化半導体粒子を含有させることにより閉鎖してもよく、半導体電極の厚度の異なる2層にそれぞれ平均厚度の異なる少なくとも2個層の酸化半導体粒子を含有させることにより閉鎖してもよく、半導体電極の厚度の異なる少なくとも1つの層に平均厚度の異なる少なくとも2個層の酸化半導体粒子を含有させることにより閉鎖してもよい。

0.66] 具体的には、例えば、図4に示ように、
 電極層2の最内部の層2-1にも酸化物半導体粒子P
 1が含まれており、各層における酸化物半導体粒子P
 1と酸化物半導体粒子P3との含量に対する酸化物半導
 体P3の割合割合が、最内部の層2-1から最外部の層
 2-4にかけて増加している構成でもよい。

067] また、例えば、図5に示すように、半導体22の最外部の層22を構成する半導体材料が1種類の化合物半導体粒子P3のみであり、層内部の層21を構成する半導体材料が1種類の酸化半導体粒子P1のあり、内部層23を構成する半導体材料が2種類の化合物半導体粒子P1及びP3であってもよい。

068]更に、図6に示すように、半導体2の最内部の層21を構成する半導体材料が1種類

断型I型材料の土中圧入試験結果

13 酸化物半導体粒子P1のみであり、内部層23を構成する半導体材料が1種類の酸化物半導体粒子P3のみであり、最外部の層22を構成する半導体材料が酸化物半導体粒子P3よりも大きな平均粒径を有する1種類の酸化物半導体粒子P4のみである構成でもよい。

【0069】また、例えば、図7に示すように、半導体基板22の最内部の層21、内部層23及び最外部の層24をそれぞれ構成する半導体材料が1種類の酸化物半導体材料P1であり、各層をそれぞれ構成する酸化物半導体粒子P1に吸着させる増感色素の吸着層を、最内部の層21から最外部の層22にかけて減少させるように配した構成でもよい。

0.0701 更に、例えば、図8に示すように、半導体層2の最内部の層2-1及び内部層2-3を構成する半導体材料が2種類の酸化物半導体粒子P1とP3であり、内部の層2-1と内部層2-3とにおいて、酸化物半導体粒子P1及びP3の含量に対する酸化物半導体粒子P3の配合割合が最内部の層2-2を構成する半導体材料が設けており、最内部の層2-2を構成する半導体材料が酸化物半導体粒子P3よりも大きな平均粒径を有する1種類の酸化物半導体粒子P4のみである構成でもよい。

前進を有する半導体電板を備えている半導体電板においては、3層構造を有する半導体電板について説明したが、本発明の白色半導体型太陽電池電板はこれに限定されず、本発明の電板及び色素増感型太陽電池はこれに限定されない。例えば、本発明の光電板は、図9に示す光電板44のように、4層以上の層から構成された半導体電板45を備える構成としてもよい。例えば、図7に示す光電板14の半導体電板2は、最内部の層21と最外部の層22と、最内部の層21と最外部の層22との間に配置される内部層23及び24とから構成されている。この場合、半導体電板2のこの層のそれぞれにおける色素吸収密度が最外部の層21から最外部22にかけて減少するように調整されている。また、層の構造を有する半導体電板(図示せず)を備える構成を有している。

0.72] また、上記の実施形態においては、半導体の各層ごとと色素吸着密度を調節する方法として、を構成する酸化物半導体粒子の粒径を調節する方法とある場合について説明したが、本発明において、半導体層の各層ごとと色素吸着密度を調節する方法は特に限られるものではない。

【073】半導体電極の各層ごと色素吸着密度調節す
法の他の方法としては、各層ごとの細孔径分布の最
大又は細孔径分布の平均値を調節する方法と、各層の
厚さを調節する方法とがある。

74] 先ず、各層ごとの細孔徑分布の最大値又は分布の平均値を調節する方法について説明する。

平均値を算出する組合

8

14
最大値のそれぞれにおける細孔径分布の最大値又は細孔径分布の平均値を比較すると、各層ごとの細孔径分布の最大値又は細孔径分布の平均値は層内部の層2.1から層外部の層2.2にかけて増加するように調節する。

(0.076)そして、最外部の層22における細胞径分布の最大値は好ましくは10~1000 nmとなるように調整し、最外部の層22における細胞径分布の最大値と最内部の層21における細胞径分布の最大値との差は好ましくは3~990 nmとなるように調節する。或いは、最外部の層22における細胞径分布の平均値は好ましくは10~500 nmとなるように調節するようにし、最外部の層における細胞径分布の平均値と最内部の層21における細胞径分布の平均値との差は好ましくは3~490 nmとなるように調節するようにする。

(0.0077) 最外部の層 22 における銅孔徑分布の最大値が 10 nm 未満である、最外部の層 22 における単位体積当たりの比表面積が増加し入射光は吸収されるものの有効に電子注入され増強色色素が減少されることもある。一方、最外部の層 21 における銅孔徑分布の最大値が 1000 nm を超える、最外部の層 21 における単位体積当たりの比表面積が減少し電極内の増強色色素が減少するおそれがある。また、最外部の層 22 における銅孔徑分布の最大値と最内品の層 22 における銅孔徑分布の最大値との差が 3 nm 未満である、透明電極に近い半導体層の領域において電子注入する増強色色素が減少すると電池特性が低下するおそれがある。一、この差が 9.90 nm を超えると、電極中の全増強色色素が減少するおそれがある。

0.078] として、上記と同様の観点から、最外部の層 222 における細胞径分布の最大値は 10~500 nm であることがより好ましく 12~300 nm であること更に好ましい。また、最外部の層 222 における細胞径分布の最大値と最内部の層 221 における細胞径分布の最大値との差は 3~500 nm であることがより好ましく 300 nm であることが更に好ましい。

0.79]。一方、前述の各層における細胞径分布の最良の場合と同様の観点から、最外部の層 2.2 における径分布の平均値が $10 \sim 500 \text{ nm}$ であり、かつ、径分布の層 2.2 における細胞径分布の平均値と最内部の 1 における細胞径分布の平均値との差が $3 \sim 490 \text{ nm}$ であることが好ましい。これにより、半導体膜内における光電変換効率をより精確に向上させることができる。そして、この場合にも、最外部の層 2.2 における径分布の平均値は $1.2 \sim 300 \text{ nm}$ であることがより好ましく $1.2 \sim 200 \text{ nm}$ であることが更に好ましい。また、最外部の層 2.2 における細胞径分布の平均値と内部の層 2.1 における細胞径分布の平均値との差は 300 nm であることがより好ましく $15 \sim 200 \text{ nm}$ であることが更に好ましい。

あることが更に好ましい。

大径吸い出し細孔径分布の平均値を求めるための細孔径分布曲線は、次に述べる方法により求められることができる。すなわち、各口を構成する多孔質膜と同様の多孔質材料を液体窒素相対（ -196°C ）に冷却して窒素ガスを導入し、定容気法あるいは口注法によりその吸着口を求め、次いで、導入する窒素ガスの圧力を徐々に増加させ、各平衡圧に対する窒素ガスの吸着口をプロットし、この吸着等温曲線を得る。細孔径分布曲線は、この吸着等温曲線を用い、Cranston-Inkley法、Dollimore-Real法、BJH法等の計算法により求められることができる。また、水銀注入法を用いて、高圧の水銀を試料の細孔内に注入することにより細孔分布曲線を求めることもできる。

【0081】次に、各口の空腔率を調節する方法について説明する。この方法は、半球体空腔の各口作製する際には、各口を形成するための融化物半球体粒子を含むスラリー又はペースト融化物半球体粒子以外の物質を所定口へ混入しておき、これを最終的に除去することにより前述の各口における色素吸収密度の条件を満たす細孔（空腔）を形成する方法であり、各口の空腔率を透明電極に近しい内部の口から最も遠い外部の口にかけて大きくしていく方法である。

【0082】このように糊孔を形成する方法としては、より具体的に、例えば、半球体印版を製作する方法として各口の発化物半球印版を形成するための発化物半球粒子を含むスラリー又はペーストを透明樹脂等に塗布又は印刷し、その後、乾燥させて更に熱処理により用いる場合に、スラリー又はペースト中、熱処理により発化反応等を行進させて除去することができ、物質（例えば、ポリエチレングリコール等の有機物）を添加しておき、これを熱処理により除去する方法がある。この場合、熱処理により除去することができ、物質の添加量を調整することにより、半球体印版の各口ごとの糊孔形状を制御することができ、

【0083】また、他の細孔を形成する方法として、上
述の半均体口面の作製方法を用いる場合に、熱処理によ
り除去することや、その多量にわたる半均体口面は除去
加しておき、熱処理した後の半均体口面から除去する方
法もある。具体的には、例えば、塩化カルウム、塩化ナ
トリウムなどの塩類を上述のスラリー又はペーストに添
加しておき、熱処理後に水で塩類を抽出させる方法があ
る。更に、他の細孔を形成する方法として、上述の半均
体口面は除去加しておき、熱処理後に水で塩類を抽出さ
せる方法がある。より抽出できる微粒子を所定量添加し
て、熱処理後に除去する方法もある。

[illegible]

物半分子の一部を溶解させる方法がある。また、酸化剤を含む溶液を用いるかわりに、半分子状態の各分子を溶解させる酸化物質の一部を溶液中で電気化学的に溶解させる方法、又は、半分子状態の各分子を溶解させる酸化物質の一部を光照射した溶液中で光電気化学的に溶解させる方法がある。

【0085】このような細孔を形成する方法を用いることにより、例えば、図10に示すように、殻内部の層2-1と殻外部の層2-2とを有する半球殻体層を構成することができ、すなわち、図10に示す半球殻体層2-2の殻内部の層2-1及び殻外部の層2-2は、ともに均一色素P2を吸着した1殻種の酸化物半球殻体P1のみで構成されているが、殻内部の層2-1中の酸化物半球殻体粒子P1間に形成される空隙部分R2-1の大きさが、殻外部の層2-2中の酸化物半球殻体粒子P1間に形成される空隙部分R2-2の大きざより小さくなるように形成されている。ここで、この場合にも半球殻体層2は3日以上で構成を有しているように、

[0086]

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明の光冠極及び色素増感型太陽電池について更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0087】（実施例1）以下に示す手順により、図1に示した光阳極10と同様の構成を有する光阳極を製作し、更に、この光阳極を用いて図3に示した色素増感型太陽電池20と同様の構成を有する5×20mmのスクールの色素増感型太陽電池を製作した。

【0088】オートクレープ内に、TiIを含む化学元素（チタンアルコキシド）、イオン交換水、pH調整剤（炭酸、アンモニア等）を入れ、所定の反応条件下において、TiIを含む化学元素の加水分解反応を進行させることにより、得られるTiO₂粒子の結晶度を進行させることにより、平均粒径が27 nmのTiO₂粒子（アナターゼ、以下、P27という）を含むコロイド溶液（以下、コロイド溶液1という）を調製した。次に、オートクレープ内における反応条件を変えたこと以外は上記コロイド溶液1と同様の手順により、平均粒径が128 nmのTiO₂粒子（アナターゼ、以下、P128という）を含むコロイド溶液（以下、コロイド溶液2という）、平均粒径が112 nmのTiO₂粒子（アナターゼ、以下、P112という）を含むコロイド溶液（以下、コロイド溶液3という）、平均粒径が198 nmのTiO₂粒子（アナターゼ、以下、P198という）を含むコロイド溶液（以下、コロイド溶液4という）を調製した。なお、これらのコロイド溶液1〜4に含まれるTiO₂粒子の平均粒径は、光電子顕微鏡（大塚電子社製）をもとに、レーザー光の散乱強度を解析することにより求めた。

【0089】次に、コロイド溶液1~4のそれぞれに対

して溶媒希釈や溶媒除去を施すことにより TiO_2 粒子の温度を調製し、更に、セルロース系の粘成調整剤を加えることにより以下に示すベーストを調製した。

【0090】すなわち、コロイド溶液1を使用してP27及びコロイド溶液2を使用してP27とP198の含有量；12質量%、以下、ペースト1という）、コロイド溶液1及びコロイド溶液4を使用してP27とP198との質量比をP27：P198＝7：3としたペースト（以下、ペースト2という）、コロイド溶液1及びコロイド溶液4を使用してP27とP198の含有量；P27：P198＝11：1としたペースト（以下、ペースト3という）、コロイド溶液1及びコロイド溶液3を使用してP27とP198の含有量；P27：P112＝3：7としたペースト（以下、ペースト4という）、コロイド溶液1及びコロイド溶液3を使用してP27とP112の含有量；P27：P112＝1：1としたペースト（以下、ペースト5という）、コロイド溶液2を使用してP128の含有量；ペースト（P128の含有量；12質量%、以下、ペースト6という）、コロイド溶液4を使用して、P198のみを含むペースト（P198の含有量；12質量%、以下、ペースト7という）、をそれぞれ調製した。

【0091】一方、ガラス基板4（透明導電性ガラス）上にフッ素ドープされた SnO_2 導電膜3（膜厚；70 nm）を形成した透明電極1（厚さ；1.1 mm）を準備した。

【0092】そして、ペースト1を図内部の図21の形成に用い、ペースト2を内部図23の形成に用い、ペースト3を図外部図32の形成に用いた。すなわち、このSnO₂吸着膜1の上に、上述のペースト2をスクリーン印刷し、いれて乾燥させた。その後、大気中、450℃の条件のもとで30分間焼成した。更に、ペースト2及びペースト3を用いてこのスクリーン印刷と焼成とを繰り返すことにより、半導体基板の上に図1に示す半導体基板2と同様の構成の半導体基板を形成し、増感色素を含有している有機電極を作用した。

【0093】その後、半導体電極の表面に色素を以下のようにして吸着させた。まず、増感色素としてルテニウム錯体 $[\text{cis-}[\text{Ir}(\text{thiocyanato})_2\text{py}]_2\text{bis}(2,2' \text{-bipyridyl})]$ (1-4, 4'-dicarboxylic acid)-ruthenium(II)) を用い、 $3 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ のエタノール溶液（増感色素の濃度： $3 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ ）を調製した。次に、この溶液に半導体電極を浸漬し、80℃の環境条件のもとで20時間放置させた。これにより、半導体電極2の内面に増感色素が吸着された。次に、調製したVocを向上させるために、ルテニウム錯体吸着後の半導体電極を4-tert-ブチルピリジンのアセトニトリル溶液に15分浸漬した後、25℃に保持した。翌寒気流において乾燥させた後、光電極12を完成

【0094】なお、この半導体回路について、受光面の

面積； 1.0 cm^2 、半塊電極の厚さ； $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 、電極部の図2 2 1の厚厚； $4\text{ }\mu\text{m}$ 、内部図2 3の厚厚； $4\text{ }\mu\text{m}$ 、最外層の厚2 2 2の厚厚； $4\text{ }\mu\text{m}$ であり、最内層の図2 2 1内の色素吸光度； $1.50\times 10^{-12}\text{ mol/l}\cdot\text{cm}^3$ 、最内層の図2 1内の酸化物質半塊体の比表面積の平均値； $8.3\text{ m}^2/\text{g}$ 、内部図2 3内の色素吸光度； $1.13\times 10^{-12}\text{ mol/l}\cdot\text{cm}^3$ 、内部図2 3内の酸化物質半塊体の比表面積の平均値； $6.2\text{ m}^2/\text{g}$ 、最外層の図2 2 2内の色素吸光度； $1.06\times 10^{-12}\text{ mol/l}\cdot\text{cm}^3$ 、最外層の図2 2 2内の酸化物質半塊体の比表面積の平均値； $5.2\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[10095] ここで、各層における色素吸着密度は以下の2つの方法を用いて測定した。1つめの色素吸着密度を測定する方法は以下の手順により行った。すなわち、陽極面と陰極面が取知した陽極物半導体膜に構成する色素を吸着させた後、増感色素を溶出させた。この増感色素の溶出に投じて陽極物半導体膜に吸着した色素を溶出させる。この増感色素の溶出の吸光スペクトルを求め、この吸光度とあらかじめ求めた増感色素のモデル増感色素から色素濃度を求め、陽極物半導体膜の面積を除くことにより陽極物半導体膜の色素吸着密度を算出し、これを2層の色素吸着密度を算出した。なお、本発明においては半導体電極は複数の層が使用されて構成されているため、一層ごとに計算して合計した色素吸着密度を算出した。

【0096】2つめの色素吸着密度の測定方法は以下の手順により行った。すなわち、2枚イオン交換分析柱を用いて、酸化物半導体層を透明電極から蒸着膜の蒸着方向にイオンスプレーしなげら、酸化物半導体層の構成元素と増感色素の構成元素の抽出は求めることとして、各ごとの色素吸着密度の分布を印した。酸化物半導体層の構成元素と増感色素の構成元素の抽出比として、 Ti と Ru との元素比を求め、更にバッチ一濃度を求めることとして、各ごとの色素吸着密度を測定した。

【0097】そして、上記の2つの測定方法を適宜組み合わせて色素吸着密度を求めた。

【0098】また、各型における吸着性物質平均粒径の比較評価の平均値は以下のように測定した。すなわち、同一条件で塗布（スクリーン印刷）して更に焼処理した後の平均粒径の平均値を構成する多孔質の吸着性物質平均粒径を算出し、落として粉末としたものを試料とし、ガス吸着測定装置を用いて「JIS5398B」を用いて質量吸着量を得、BET法（Quantachrome社製、「MUNISORB」）を用いて比表面積を算出し求めた。なお、異なる種類の層を焼した場合は各層をダイヤモンド砥石などで平面研削し、各型ごとく粉末を回収して同様に測定・分析して焼孔率分布曲線の平均値を求め、比表面積の平均値を求めた。

【0099】実施例2）半導体電極の製造を以下のようにして行ったこと以外は、実施例1と同様の手順により図1に示した光電極10及び図3に示した色素増感型太陽電池20と同様の構成を有する光電極及び色素増感型太陽電池の製造を行った。

(13)

23

製した。なお、この場合、スラリー4の透明電極1へ
の塗布、乾燥、焼成は2回繰り返すことにより行った。
また、この半導体電極について、半導体電極の酸化物半
導体膜からなる層の色収率密度、 $1: 0.8 \times 10^{-12}$
 mol/cm^3 、空飽和率、5.6%であった。

【0123】【電池特性試験】電池特性試験を行ない、
実施例1～実施例7、比較例1～比較例7の色素増感型
太陽電池のエネルギー変換効率を測定した。電池特性
試験は、ソーラーシミュレータ（ワコム製、商品名：
「WXS-85-H型」）を用い、AMフィクター（A "
M-1.5）を通したキセノンランプから100mW/*

24

* cm^2 の疑似太陽光を照射することにより行った。I-V
特性を用いて電流-電圧特性を測定し、短絡電流
($I/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)、開放電圧 (V_{oc}/V)、短絡
電流 ($I_{sc}/\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)、曲線因子 ($F.F.$) 及び
エネルギー変換効率 ($\eta/\%$) を求めた。

【0124】実施例1～実施例7、比較例1～比較例7
の各色素増感型太陽電池について得られた電池特性試験
の結果を表1に示す。

【表1】

【0125】

	I_{sc} / $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	V_{oc} /V	$F.F.$	I_{sc} at 0.6V / $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	η /%
実施例1	14.7	0.71	0.69	0.36	7.20
実施例2	14.5	0.72	0.70	0.30	7.31
実施例3	14.8	0.70	0.68	0.40	7.04
実施例4	14.2	0.71	0.68	0.34	6.85
実施例5	14.1	0.72	0.70	0.28	7.10
実施例6	13.5	0.71	0.72	0.30	6.91
実施例7	13.6	0.72	0.72	0.27	7.03
比較例1	11.7	0.67	0.62	0.56	4.88
比較例2	12.8	0.69	0.62	0.48	5.48
比較例3	12.8	0.68	0.63	0.50	5.48
比較例4	11.3	0.67	0.62	0.57	4.70
比較例5	11.7	0.68	0.64	0.54	5.10
比較例6	10.3	0.69	0.65	0.49	4.60
比較例7	10.8	0.69	0.66	0.48	4.85

【0126】表1に示した結果から明らかなように、実
施例1～実施例7の色素増感型太陽電池のエネルギー変
換効率 η は、それぞれに対応する比較例1～比較例7の
色素増感型太陽電池のエネルギー変換効率 η よりも高い
値を示すことが確認された。

【0127】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、
優れた光電変換効率を有する光電極を構成することがで
きる。また、この光電極を用いることにより、優れたエ
ネルギー変換効率を有する色素増感型太陽電池を構成す
ることができ。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光電極の好適な実施形態を示す模式
断面図である。

【図2】図1に示した領域100の部分の模式拡大断面
図である。

【図3】図1に示した光電極を備えた色素増感型太陽電
池を示す模式断面図である。

【図4】図1に示した光電極の半導体電極の内部構造の
他の形態を示す模式断面図である。

【図5】図1に示した光電極の半導体電極の内部構造の

更に他の形態を示す模式断面図である。

【図6】図1に示した光電極の半導体電極の内部構造の
更に他の形態を示す模式断面図である。

【図7】図1に示した光電極の半導体電極の内部構造の
更に他の形態を示す模式断面図である。

【図8】図1に示した光電極の半導体電極の内部構造の
更に他の形態を示す模式断面図である。

【図9】図1に示した光電極の他の実施形態を示す模式
断面図である。

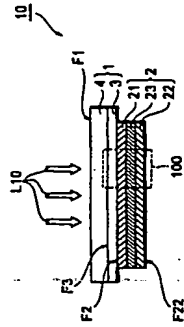
【図10】図1に示した光電極の半導体電極の内部構造
の更に他の形態を示す模式断面図である。

【符号の説明】

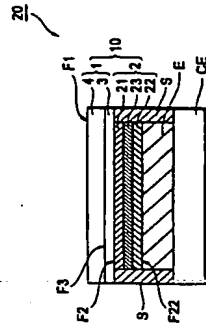
1...透明電極、2...半導体電極、3...透明導電膜、4...
基板、10、11、12、13、14...光電極、20...
色素増感型太陽電池、21...膜内部の層、22...膜外部
の層、63...内部層、100...光電極10の部分領域、
CE...対極、E...電解質、F1、F2、F3...受光
面、F22...半導体電極2の裏面、L10...入射光、P
1...酸化物半導体粒子、P2...増感色素、P3...酸化物
半導体粒子、P4...酸化物半導体粒子、R21、R22
...細孔（空隙）部分、S...スペーサー。

(14)

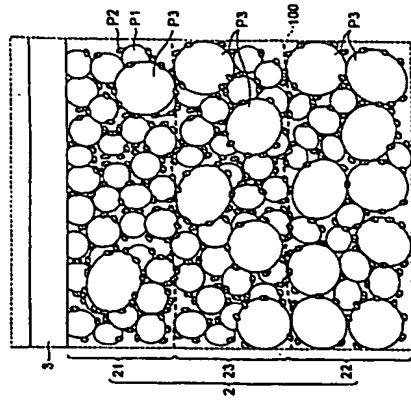
【図1】



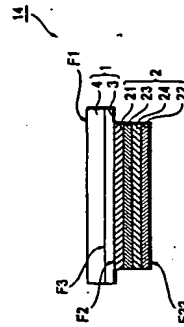
【図3】



【図4】

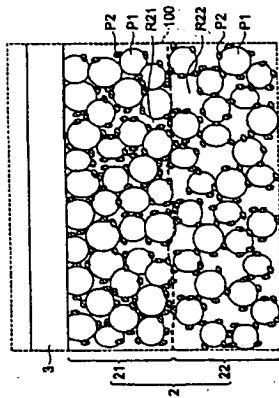


【図9】



(16)

【図10】

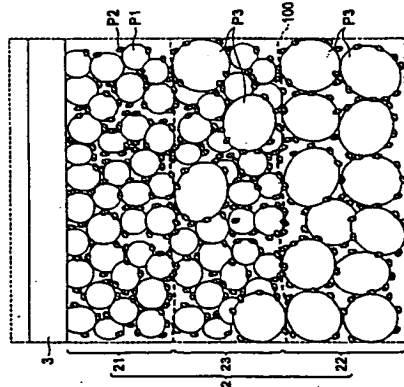


フロントページの続き

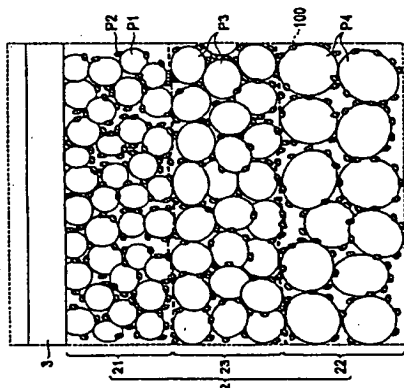
- | | | | |
|---------|----------------------|----------|--------------------------------|
| (72)発明者 | 月ヶ瀬 あずさ | (72)発明者 | 豊田 竜生 |
| | 愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字機道41番 | | 愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシ |
| | 地の1 株式会社豊田中央研究所内 | | ン精機株式会社内 |
| (72)発明者 | 堀葉 忠司 | (72)発明者 | 中島 淳二 |
| | 愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字機道41番 | | 愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシ |
| | 地の1 株式会社豊田中央研究所内 | | ン精機株式会社内 |
| (72)発明者 | 東 博純 | (72)発明者 | 佐野 利行 |
| | 愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字機道41番 | | 愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシ |
| | 地の1 株式会社豊田中央研究所内 | | ン精機株式会社内 |
| (72)発明者 | 元廣 友美 | Fターム(参考) | 5F051 A414 FA03 FA00 GA03 |
| | 愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字機道41番 | | 5H032 AA06 AS16 CC11 CC16 EE02 |
| | 地の1 株式会社豊田中央研究所内 | | EE07 EE16 HH02 HH04 |

(15)

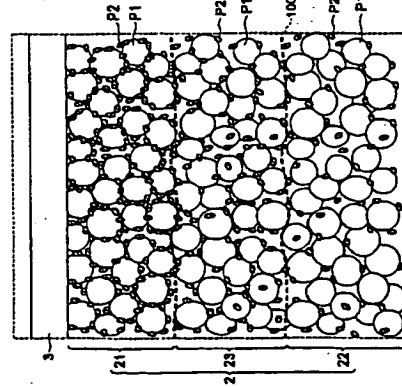
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

